

Процесс изомеризации парафиновых углеводородов предназначен для увеличения октанового числа пентан-гексановых фракций бензинов, выкипающих до 70°C, и получения легких изопарафиновых углеводородов — изобутана и изопентана с целью роста ресурсов сырья при синтезе изопренового каучука. Не считая того, изобутан употребляется как исходное сырье для процесса алкилирования и для получения изобутилена при синтезе МТБЭ, изопентаны и изогексаны — как составляющие автобензина [1]. Интерес представляет изомеризация нормальных парафинов с целью получения соответствующих изомеров, необходимых в синтезе мономеров для промышленности синтетического каучука. Начиная с 1913г. Б.В. Бызовым проводились систематические исследования по изысканию возможностей использования нефти как сырья для синтеза исходных мономеров в промышленности каучука. Позднее широкие исследования по превращению углеводородов нефти проводились Н.Д.Зелинским, А.А. Баландиным и другими. Особенно привлекала учёных проблема каталитического дегидрирования углеводородов с целью получения диеновых соединений [2]. Таким образом, промышленность синтетического каучука превратилась в одну из крупнейших отраслей нефтехимического синтеза. Фактически на современных заводах СК около 65% всех производственных мощностей составляют нефтехимические производства мономеров (газоразделение, пиролиз, дегидрирование, различные контактные процессы, разделение смесей углеводородов и других многокомпонентных систем и т.д.). Новые условия хозяйствования требуют решительного улучшения технико-экономических показателей производства каучука, главным образом за счёт разработки и внедрения высокоэффективных технологических процессов синтеза мономеров, особенно таких многотоннажных, как изопрен [2]. В технологии получения изопрена методом двухстадийного дегидрирования исходным сырьём является n-пентановая фракция, выделяемая из прямогонного бензина, или изопентановая фракция, поступающая с нефтеперерабатывающих заводов. В случае использования фракции n-пентана, в производственный комплекс включается дополнительная стадия изомеризации пентана в изопентан [3]. Практика последних лет мировой нефтеперерабатывающей промышленности показала необходимость внедрения процессов изомеризации в традиционную технологическую схему нефтепереработки (первичная перегонка – каталитический риформинг). Это связано в первую очередь с ужесточенными экологическими требованиями к качеству автомобильных бензинов. Путем введения в технологическую схему НПЗ установки изомеризации, извлекающей из состава бензинов низкооктановые легкие фракции и возвращающей в общий бензиновый фонд высокооктановый компонент, достигается двойной эффект: увеличивается общий выход автомобильных бензинов из перерабатываемой нефти, и повышаются их октановые характеристики с одновременным уменьшением

содержания ароматики, бензола и олефинов [4]. Современные типы катализаторов изомеризации, в том числе низкотемпературные хлорированные катализаторы, имеют определенные недостатки: очень высокая чувствительность к микропримесям серы, азота, влаги; протекание коррозии оборудования; необходимость щелочных скрубберов для нейтрализации отходящих газов [5]. К тому же относительно высокие температуры процесса 120 – 1600С ведут, во-первых, к увеличению энергозатрат, а во-вторых, из-за термодинамических ограничений в рабочей температурной зоне недостаточна глубина изомеризации пентанов и гексанов [6]. Реакции изомеризации парафиновых углеводородов являются сбалансированными, происходят без конфигурации размера, потому термодинамическое равновесие зависит лишь от температуры: низкие температуры способствуют образованию изопарафиновых углеводородов и получению консистенций углеводородов с высочайшими октановыми числами. В этой связи уже был проведен ряд исследований на возможность ведения эффективного процесса изомеризации углеводородов при комнатной температуре [7, 8]. Целью данной работы является усовершенствование уже наработанной технологии получения изопарафиновых углеводородов. Экспериментальная часть

Обобщая полученные на предыдущих этапах работы данные по изомеризации n-пентана в присутствии каталитической системы $[CCl_4]:[AlHal]:[CH_2Hal_2]$, где Hal – Br (1) или Cl (2), можно заключить следующее:

- 1.1. С увеличением концентрации $AlBr_3$ в каталитической системе степень превращения n-парафинов растет за счет увеличения доли побочных процессов крекинга и диспропорционирования.
- 1.2. Основным процессом является крекинг, а его основным продуктом – изобутан.
- 1.3. Существует индукционный период, предшествующий реакции крекинга. Чем больше концентрация $AlBr_3$, тем меньше этот период, в течение которого происходят начальные превращения исходного n-пентана. Предположительно, именно в этот период происходит изомеризация n-пентана, в дальнейшем уступающая реакции крекинга и диспропорционирования.

- 2.1. Каталитическая система на основе $AlCl_3$ более селективная по изопентану, однако, доля побочных процессов остается значительной.
- 2.2. Наибольшие выходы целевого продукта наблюдаются в интервале от 4 до 5 часов для концентрации $AlCl_3$ 1,2 и 0,7 моль/л;
- 2.3. Концентрация 0,7 моль/л является наиболее подходящей для дальнейших исследований, поскольку обеспечивает максимальный выход изопентана. В отличие от каталитической системы на основе бромид алюминия, система с $AlCl_3$ является гетерогенной не только при ее приготовлении, но и при проведении эксперимента, что, очевидно, негативно сказывается на степени превращения исходного углеводорода. В связи с этим необходимо улучшить растворение хлорида алюминия либо в каталитической системе, либо в исходном углеводороде. Хлорид алюминия хорошо растворяется в толуоле. Был приготовлен комплекс $[CCl_4]:[AlCl_3]:[\text{растворитель}] = 1:2:6$, мольн., но в качестве

растворителя, выполняющего роль среды, обеспечивающей более интенсивный обмен ионами между компонентами каталитической системы с образованием димерного аниона Al_2Hal-7 , определяющего ее суперкислотные свойства [7], был взят не дибромметан, а толуол. Получился так называемый комплекс Густавсона. Все методики проведения эксперимента аналогичны методикам, приведённым в [7]. Полученный комплекс оказался неэффективным в отношении реакции изомеризации н-пентана даже при концентрации $[AlCl_3] = 2,4$ моль/л. Далее были предприняты попытки введения межфазного катализатора – ПАВ для увеличения основных показателей процесса. В качестве ПАВ использовали ТОБАХ в разных процентных соотношениях по отношению к хлориду алюминия. Ввод ПАВ при приготовлении каталитической системы положительных результатов не дал: система становилась вязкой и неэффективной. Введение ПАВ непосредственно при смешении исходного углеводорода с каталитической системой оказало необходимый эффект на реакцию.

2 Рис. 1 – Зависимость конверсии н-пентана от концентрации ПАВ в процессе изомеризации : 1 - $[AlCl_3]=0,35$ моль/л; 2 - $[AlCl_3]=0,7$ моль/л; 3 - $[AlCl_3] = 1,4$ моль/л $T= 20\ 0C$, $\tau=6$ ч, $[AlCl_3]:[CCl_4]:[CH_2Br_2]=2:1:6$ (мольн). Из приведённых данных (рис.1, 2) следует, что: - с увеличением концентрации ПАВ происходит увеличение конверсии н-пентана; с уменьшением концентрации хлорида алюминия концентрация вводимого ПАВ, обеспечивающая максимальный выход изопентана, увеличивается. В ходе экспериментов выяснилось, что для каждой концентрации хлорида алюминия существует определенная концентрация ПАВ, при которой выход изопентана максимален; использование другого ПАВ: КАТАПАВ оказало аналогичное влияние на реакцию; процесс крекинга является доминирующим, в связи с чем возникает необходимость использования ингибитора крекинга. Рис. 2 – Зависимость выхода изопентана от концентрации ПАВ: 1 - $[AlCl_3]=0,35$ моль/л; 2 - $[AlCl_3]=0,7$ моль/л; 3 - $[AlCl_3] = 1,4$ моль/л $T= 20\ 0C$, $\tau=6$ ч, $[AlCl_3]:[CCl_4]:[CH_2Br_2] = 2:1:6$ (мольн) Из литературных источников известно, что на изомеризацию н-парафинов в присутствии галогенидов алюминия существенно влияют ароматические соединения [9]. Введение бензола или толуола способно подавить крекинг. Рис. 3 - Зависимость конверсии н-пентана от соактиватора и времени реакции в процессе изомеризации : 1 – бензол; 2 – без добавки; 3 – бензол + ПАВ; 4 – ПАВ. $T= 20\ 0C$, $\tau=6$ ч, $[C_6H_6]=0,1\%$ (масс.), $[ТОБАХ]=0,025$ моль/л, $[AlCl_3]:[CCl_4]:[CH_2Br_2]=2:1:6$ (мольн), $[AlCl_3]=0,7$ моль/л Из построенных кривых (рис. 3-4) видно, что ввод бензола снижает степень превращения н-пентана за счет подавления (частичного) побочных реакций крекинга и диспропорционирования. Совместное же использование ингибитора крекинга с ПАВ позволяет увеличить выход целевого продукта (изопентан) до 22 %. Таким образом, в ходе проведённых исследований было установлено, что на процесс изомеризации н-парафинов в присутствии суперкислотного комплекса на основе хлорида алюминия оказывает эффективное влияние введение в

реакционную смесь поверхностно-активных веществ: конверсия н-пентана увеличивается, причём в зависимости от концентрации хлорида алюминия в каталитическом комплексе эффективная концентрация ПАВ, при которой достигается максимальное значение конверсии, различна: с ростом концентрации $AlCl_3$ эффективная концентрация ПАВ снижается. Рис. 4 - Зависимость выхода изопентана от соактиватора и времени реакции в процессе изомеризации : 1 - бензол; 2 - без добавки; 3 - бензол + ПАВ; 4 - ПАВ. $T = 20\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 6\text{ ч}$, $[C_6H_6] = 0,1\%$ (масс.), $[TOBAH] = 0,025\text{ моль/л}$, $[AlCl_3]:[CCl_4]:[CH_2Br_2] = 2:1:6$ (мольн), $[AlCl_3] = 0,7\text{ моль/л}$ Однако, степень конверсии при введении ПАВ напрямую связана с увеличением доли конкурирующей реакции крекинга, основным продуктом которой является изобутан. Введение бензола, который подавляет реакции крекинга, способствовало росту селективности по изопентану, выход которого увеличился с 18 % при проведении реакции без ПАВ и ингибиторов крекинга до 22% при добавлении в реакционную смесь TOBAH и бензола.